

غربالگری عامل‌ها برای بازیافت مولیبدن از کاتالیست مستعمل نانوذره‌های MoS_2 در فرایند ارتقاء نفت سنگین

مریم صفائی^{۱*}، سیدکمال مسعودیان^۲ و زهرا خدادادی^۳

۱. استادیار مهندسی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۲. پژوهشگر مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۳. استادیار شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۰ بازنگری: فروردین ۱۴۰۱ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1944961.1995

20.1001.1.17359937.1401.16.2.7.1

چکیده

ضرورت مستمر در بهره‌وری پالایش نفت به دلیل محدودیت‌های زیست‌محیطی افزایش یافته است. مولیبدن سولفید به‌عنوان کاتالیست اصلی در فرایند ارتقاء نفت سنگین، نقش کلیدی را ایفا می‌کند. بنابراین، بازیافت این فلز به دلیل کاهش منابع سنگ معدن مولیبدن و نیز مصرف بالای این نوع کاتالیست‌ها اهمیت بسزایی دارد. در این پژوهش، بازیافت مولیبدن از نانوکاتالیست همگن مستعمل در فرایند هیدروکاتورژن از خوراک سنگین هیدروکربنی است. برای تعیین عامل‌های موثر در بازیابی مولیبدن از روش طراحی آزمایش پلاکت-برمن استفاده شد. هفت عامل کمی و کیفی شامل دماهای اسیدشویی و اکسایش، زمان‌های اسیدشویی و اکسایش، نوع ماده اسیدشویی، غلظت‌های سدیم کربنات و آمونیم کربنات انتخاب شدند. برای تخمین درصد اهمیت نسبی هر عامل از دو روش نمودار پاراتو و نیم‌به‌نجار استفاده شد. نمودار پاراتو نشان داد به ترتیب عامل‌های نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات و دمای اکسایش بر بازده اثر می‌گذارند. انحراف‌های مشاهده‌شده در نمودار نیم‌به‌نجار نیز تاییدکننده نتیجه‌ها در نمودار پاراتوست. براین پایه، در مرحله اکسایش با هیدروژن پراکسید، دمای 25°C و مدت ۶۰ دقیقه و در مرحله اسیدشویی، سدیم کربنات به‌عنوان ماده اسیدشویی با غلظت ۹۰ wt.%، دمای 25°C و مدت ۶۰ دقیقه، می‌توانند برای شرایط بهینه انتخاب شوند.

واژه‌های کلیدی: نانومولیبدن سولفید، بازیابی، کاتالیست همگن، طراحی آزمایش، نیم‌به‌نجار

مقدمه

هیدروژن [۲]، باتری‌های لیتیم یونی [۳]، میکروالکترونیک [۴] و فرایندهای کاتالیستی است [۵ تا ۹]. نفت سنگین حاوی مقدارهای بالای گوگرد، ناخالصی‌ها و مولکول‌های

MoS_2 ماده‌ای با خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه و کاربردهای متنوع در روانکاری [۱]، واکنش الکتروشیمیایی

بیشرفت می‌کند، بیشتر مولیبدن در محلول جامد تغلیظ می‌شود. بنابراین، بازیابی مولیبدن برای هیدروکاتورژن کاتالیستی از خوراک سنگین هیدروکربنی باید از این بقایای جامد انجام شود. به‌طور معمول، مولیبدن از سنگ معدن مولیبدنیت یا کنسانتره با پیرومتالورژی یا هیدرومتالورژی استخراج می‌شود. این منابع سنگ معدن مولیبدن به‌دلیل بهره‌برداری بی‌رویه به‌شدت کاهش یافته است. همچنین، به علت قیمت بالای فلزهای واسطه، به‌ویژه مولیبدن، در صورت امکان بازیابی مقادیر زیادی از ترکیب‌های مولیبدن موردتوجه است [۱۷ و ۱۸]. از آنجا که بازیافت مولیبدن از کاتالیست‌های مستعمل با توجه به مصرف بالای آن، یک عامل مهم اقتصادی در چنین فرایندهای است، روش‌های بازیافت بسیاری گسترش یافته‌اند. عامل‌های متفاوتی برای بیشینه‌بازده مولیبدن در روش کلاسیک ارزیابی شده است. یکی از مراحل مهم فرایند بازیابی کاتالیست، مرحله اسیدشویی است [۱۹ تا ۲۳]. مسائل زیست‌محیطی نقش تعیین‌کننده‌ای در ارزیابی یا مقایسه فرایندهای بازیابی دارند. جنبه‌های زیست‌محیطی را می‌توان با دستیابی به عامل یا عامل‌های کلیدی فرایند بازیابی با طراحی آزمایش مدیریت کرد [۲۴ و ۲۵]. با طراحی آزمایش می‌توان شرایط بهینه برای تولید فرآورده‌های مورد نظر را ساده‌تر، با اطمینان بیشتر، هزینه پایین‌تر و در زمان کوتاه‌تری به‌دست آورد. طرح پلاکت بورمن در زیرمجموعه روش کسری از عاملی^۲ کامل قرار می‌گیرد. از آنجا که بررسی تاثیر همه عامل‌ها بر پاسخ فرایند پرهزینه و زمان‌بر است، باید به دنبال یک روش مناسب برای غربال کردن عامل‌ها باشیم. یکی از این روش‌های غربال کردن، طرح پلاکت-برمن است [۲۶ و ۲۷]. تاکنون اثر عامل‌های بازیابی مولیبدن برای این نوع کاتالیست مستعمل همگن مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش، برای نخستین بار متغیرهای کلیدی بازیابی مولیبدن از یک بخش

سنگین تحت شرایط واکنشی فشار و دمای بالا است. بنابراین، هدف نهایی از تبدیل هیدروژنی نفت خام سنگین، کاهش دادن گرانروی، نقاط جوش، غلظت ناخالصی‌ها و تشکیل کک و افزایش نسبت H/C مورد نیاز برای فرآورده تجاری است. مولیبدن به‌صورت MoS_2 به‌عنوان یک ترکیب مطلوب برای فرایند ارتقاء نفت سنگین شناخته می‌شود که به‌دلیل فعالیت هیدروژن‌دار کردن عالی آن در مقایسه با دیگر سولفیدهای فلزهای واسطه است [۱۰ و ۱۱]. فناوری‌های اخیر شامل UOP's Uniflex MC, Eni's EST, HTI's HCAT, Chevron's LC-slurry, RIPI's HRH, PVDSA-Intevep's HDH Plus BP/KBR VCC, برای تبدیل هیدروکاتورژن فاز دوغابی نفت سنگین است. بیشتر فرایندها به جز BP/KBR VCC از پیش‌ماده‌های مبتنی بر Mo به‌دلیل تشکیل کک کم و تبدیل بالای نفت سنگین استفاده می‌کنند. عملکرد این فرایندها در مقیاس آزمایشگاهی صنعتی^۱ از ۰/۱۵-۲۰۰ بشکه در روز با درصد تبدیل ۸۵ تا ۹۷ است. مقادیر کاتالیست مصرفی مولیبدن در این فناوری‌ها از ۵۰ تا چند هزار ppm گزارش شده است که در ایران مقدار مولیبدن مصرفی ۵۰ تا ppm ۵۰۰ در یک واکنشگاه است. [۱۲ تا ۱۴]. پیش‌ماده مولیبدنی به‌عنوان یک ماده آغازین در طول واکنش به MoS_2 تبدیل می‌شود بدین صورت که ابتدا انحلال پیش‌ماده (محلول در نفت) یا تزریق قطره‌های آب حاوی پیش‌ماده (محلول در آب) در خوراک نفت سنگین صورت می‌گیرد. سپس، با افزایش دما، پیش‌ماده تجزیه می‌شود و در پایان، فرایند سولفیددار کردن روی می‌دهد. در طول فراوری این خوراک‌ها، مولیبدن به صورت نانوذرهای مولیبدن سولفید پراکنده می‌شود. در این روند، اندازه قطره‌های آب حاوی پیش‌ماده مولیبدن ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر در خوراک تنظیم می‌شود و تزریق داخل واکنشگاه در دمای بالا، منجر به ریزش MoS_2 در اندازه ۳ تا ۵ نانومتر بر سطح مولکول‌های سنگین مانند آسفالتین می‌شود [۱۵ و ۱۶]. همان‌طور که فرایند

سنگین فرآورده هیدروکانورژن با طرح پلاکت-برمن با هدف افزایش بهره‌وری و دوستدار محیط‌زیست غربال می‌شود.

روش‌های تجربی

مواد و دستگاه

بازیافت مولیبدن از فرآورده ته‌مانده سنگین به‌دست‌آمده از فرایند هیدروکانورژن که ترکیب کاتالیستی آن حاوی آمونیم پارامولیدات محلول در آب بود، صورت گرفت. هیدروژن پراکسید (۳۰٪)، آمونیم کربنات (۹۹٪)، سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید با درجه خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. از طیف‌سنج پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-AES) ساخت شرکت Perkin Elmer Inc آمریکا برای تعیین غلظت مولیبدن استفاده شد.

روش

بازیافت مولیبدن را می‌توان به پنج مرحله آسیاب، کلسینه‌شدن، اکسایش، حلال‌شویی و صافش تقسیم‌بندی کرد. در مرحله آسیاب، میانگین اندازه ذره‌ها به ۳/۵۴ میکرون کاهش پیدا می‌کند. این کاهش ابعاد ذره‌ها منجر به افزایش سرعت واکنش می‌شود، زیرا سطح ویژه ذره‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه سطح تماس زیاد می‌شود. سپس در مرحله کلسینه‌شدن مقدار ۱۰۰ گرم فرآورده ته‌مانده سنگین با میانگین اندازه ذره‌های ۳/۵۴ میکرون در ظرف سرمایی قرار داده و در کوره با جریان هوا تا 600°C به مدت ۳ ساعت کلسینه می‌شود. در این مرحله هیدروکربن‌ها، کربن و گوگرد حذف می‌شوند. اجزای تشکیل‌دهنده ته‌مانده سنگین کلسینه‌شده حاوی کاتالیست مستعمل در جدول ۱ آورده شده‌اند. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مولیبدن عنصر با ارزش در کاتالیست مستعمل کلسینه‌شده است.

جدول ۱ درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده ته‌مانده سنگین کلسینه‌شده

اکسیدهای دیگر	NiO	V ₂ O ₅	MoO ₃	NO	SO ₂	H ₂ O	O ₂	CO ₂	N ₂
۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۱۱	۰/۰۲۸	۰/۰۴۳	۰/۰۸۹	۲/۸۲۹	۷/۸۳۱	۱۸/۸۳	۷۲/۳۳

اکسیدشده مرحله قبل افزوده و با توجه به مدت و دمای موردنظر عملیات اسیدشویی در یک فلاسک تفلنی برای جلوگیری از تبخیر انجام گرفت. پس از پایان واکنش در مرحله اسیدشویی، مخلوط به‌دست‌آمده به مرحله صافش برای حذف ناخالصی‌ها منتقل شد. مخلوط با صافی غشایی با اندازه ۰/۲ میکرومتر صاف شد و محلول به‌نسبت زرد رنگی به‌دست آمد. محلول زرد رنگ در واقع نمک مولیبدن بود و برای اندازه‌گیری مقدار مولیبدن، داخل بالن ژوژه ریخته و به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس غلظت مولیبدن در این محلول (C_{Mo}) با روش ICP-AES تعیین شد. این یک محلول تجاری است که با روش گرمایی قابل تجزیه به اکسید

مرحله سوم بازیافت مربوط به اکسایش نمونه کلسینه‌شده با محلول هیدروژن پراکسید با غلظت موردنظر است. با توجه به مدت زمان و دمای مرحله اکسایش نمونه با یک همزن مکانیکی در ۳۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. افزایش سرعت هم‌زدن به‌طور معمول سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. برای حذف تشکیل گرداب، پره‌هایی در دیواره قرار داده شد که موجب حرکت قائم سیال شود و از ته‌نشین شدن مواد جلوگیری کند. با افزودن پراکسید به فرایند بازیافت، می‌توان به‌طور قابل‌توجهی افزایش استخراج مولیبدن را افزایش داد. پس از پایان مدت مرحله اکسایش، محلول به‌دست‌آمده به مرحله اسیدشویی انتقال داده شد. در مرحله چهارم از محلول اسیدشویی با ترکیب و غلظت موردنظر به داخل محلول

جدول ۲ گستره عامل‌های تعیین‌شده

شماره	عامل	کد	واحد	سطح پائین	سطح بالا
۱	دمای اسیدشویی	A	°C	۲۵	۸۰
۲	دمای اکسایش	B	°C	۲۵	۸۰
۳	زمان اسیدشویی	C	دقیقه	۶۰	۱۸۰
۴	زمان اکسایش	D	دقیقه	۶۰	۱۸۰
۵	نوع ماده اسیدشویی	E	-	آمونیم کربنات	سدیم کربنات
۶	غلظت سدیم کربنات	F	wt. %	۲۰	۹۰
۷	غلظت آمونیم کربنات	G	wt. %	۴	۲۰

نتیجه‌ها و بحث

برپایه طراحی پلاکت-برمن، دوازده آزمایش بازیابی مولیبدن در شرایط طراحی‌شده اجرا شد که شرایط و نتیجه‌های آن در جدول ۳ آمده است. معادله اساسی طرح پلاکت-برمن که ضریب اهمیت نسبی هر عامل را معین می‌کند با معادله ۱ بیان می‌شود:

$$E_{xi} = (\bar{Y}_+) - (\bar{Y}_-) = \frac{\sum Y_+}{N/2} - \frac{\sum Y_-}{N/2} \quad (1)$$

که در آن، E_{xi} ضریب اهمیت نسبی عامل X_i ، N تعداد آزمایش‌ها و Y پاسخ فرایندی (Y_+ : پاسخ فرایندی در سطح بالای عامل و Y_- : پاسخ فرایندی در سطح پایین عامل) است.

خالص است که پس از کاهش یافتن به فلز خالص تبدیل می‌شود.

انتخاب متغیرهای آزمایشی و سطوح آن‌ها

هدف از مرحله غربالگری شناسایی عامل‌های موثر بر آزمایش‌ها با تعداد کم سطوح است. معیارهای قطعی برای انتخاب سطوح کم و زیاد وجود ندارد. عواملی در آزمایش انتخاب می‌شوند که احتمال اثرگذاری آن‌ها بر نتیجه نهایی وجود دارد. سطوح عوامل موردبررسی و همچنین، گستره این سطوح نیز بسیار مهم است. این سطوح برپایه تجارب مطالعه‌های اولیه تعیین می‌شود. در این پژوهش از روش پلاکت-برمن برای غربال کردن متغیرها و تعیین متغیرهای اثرگذار بر بازده بازیافت Mo استفاده شد. عامل‌ها و گستره تغییرهای آن‌ها بر مقدار Mo بازیافتی همانند جدول ۲ در نظر گرفته شدند. این جدول برپایه بررسی‌های انجام‌گرفته از منابع متفاوت که در زمینه کاتالیست‌های ناهمگن انجام شده، مشخص شد [۲۸ تا ۳۰]. جدول ۲ متغیرهای تجربی و سطوح آن‌ها را نشان می‌دهد. هفت متغیر شامل دمای اسیدشویی، دمای اکسایش، زمان اسیدشویی، زمان اکسایش، نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات و غلظت آمونیم کربنات متغیرهای منتخب برای بازیابی‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزون بر متغیرهای کمی، یک متغیر کیفی نیز در این طراحی آزمایش وجود دارد. در این جدول، ستون پنجم و ششم، سطوح متغیری برای بازیابی Mo را در یک مقیاس واقعی نشان می‌دهد و مقادیر سطح صفر (+) و (-) در مقیاس بدون بعد است. برای تعیین اهمیت نسبی عامل‌ها (A, B, ... G) و تاثیر آن‌ها بر بازیافت Mo از طرح پلاکت-برمن با ۱۲ آزمایش استفاده شد. ماتریس روش پلاکت-برمن با هفت متغیر واقعی A-G و چهار متغیر مجازی H-J اعمال شد.

جدول ۳ شرایط و نتیجه‌های آزمایش‌های طراحی شده در طراحی پلاکت- برمن

آزمایش	A	B	C	D	E	F	G	Mo (g/l)
۱	۸۰	۲۵	۱۸۰	۶۰	آمونیم کربنات	-	۲۰	۰/۱۰۰
۲	۸۰	۸۰	۶۰	۱۸۰	آمونیم کربنات	-	۴	۰/۰۵۹
۳	۲۵	۸۰	۱۸۰	۶۰	سدیم کربنات	۲۰	-	۰/۱۲۰
۴	۸۰	۲۵	۱۸۰	۱۸۰	آمونیم کربنات	-	۴	۰/۱۸۰
۵	۸۰	۸۰	۶۰	۱۸۰	سدیم کربنات	۲۰	-	۰/۲۰۰
۶	۸۰	۸۰	۱۸۰	۶۰	سدیم کربنات	۹۰	-	۰/۲۲۰
۷	۲۵	۸۰	۱۸۰	۱۸۰	آمونیم کربنات	-	۲۰	۰/۱۷۰
۸	۲۵	۲۵	۱۸۰	۱۸۰	سدیم کربنات	۲۰	-	۰/۱۸۰
۹	۲۵	۲۵	۶۰	۱۸۰	سدیم کربنات	۹۰	-	۰/۲۱۰
۱۰	۸۰	۲۵	۶۰	۶۰	سدیم کربنات	۹۰	-	۰/۲۵۰
۱۱	۲۵	۸۰	۶۰	۶۰	آمونیم کربنات	-	۲۰	۰/۰۵۰
۱۲	۲۵	۲۵	۶۰	۶۰	آمونیم کربنات	-	۴	۰/۱۳۰

که در آن E_D ضریب اهمیت نسبی عامل بی‌اثر و n تعداد عامل‌های بی‌اثر است.

برای تعیین این که در بین عامل‌ها، کدام یک اثر نسبی بیشتری بر پاسخ دارد و کدام یک معنی‌دار است از معادله ۳ استفاده می‌شود.

$$t = (E_{xi}/SE_{eff}) \quad (3)$$

به‌طور معمول درصد سطح اطمینانی لازم است تا بتوان اثرات را معنی‌دار اعلام کرد. برای استفاده از جدول نقاط درصد توزیع t باید ابتدا درجه‌آزادی به‌دست آمده آزمایش را تعیین کرد که مقدار اطلاعات موجود برای برآورد خطای استاندارد را اندازه‌گیری می‌کند [۲۶ و ۲۷]. با معادله ۱ ضریب اهمیت نسبی هر عامل (A, B, \dots, K) محاسبه می‌شود که مقدار آن‌ها در جدول ۴ بیان شده است. یک نمونه از محاسبه‌ها برای عامل A به‌صورت زیر است:

$$\Sigma Y_+ = (0.10 + 0.059 + 0.120 + 0.180 + 0.200 + 0.220 + 0.170 + 0.180 + 0.210 + 0.250 + 0.050 + 0.130) = 1.009$$

$$\Sigma Y_- = (0.10 + 0.120 + 0.130 + 0.050 + 0.210 + 0.180 + 0.170) = 0.86$$

$$\Sigma Y = \Sigma Y_+ - \Sigma Y_- = 1.009 - 0.86 = 0.149$$

$$E_A = (\Sigma Y) / (N/2) = 0.239$$

لازم به ذکر است که عامل‌های $H-K$ جزء عامل‌های مجازی هستند که برای محاسبه خطای اندازه‌گیری در ۱۲ آزمایش اجرا شده در نظر گرفته می‌شود.

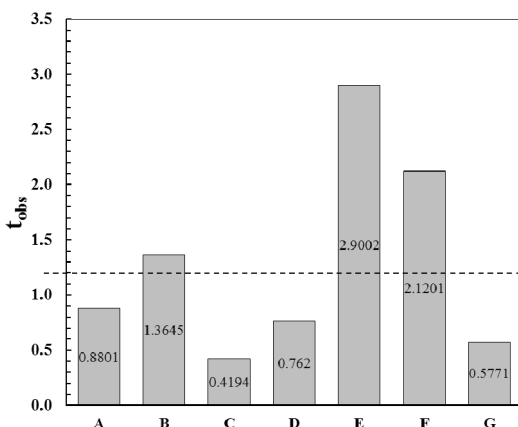
جدول ۴ اثرها و ضریب اهمیت نسبی هر عامل در فرایند تخمین بازده مقدار Mo بازیافتی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، علامت منفی اثر یک عامل، بیانگر این است که افزایش در مقدار آن عامل سبب کاهش بازده (پاسخ) می‌شود ولی مثبت‌بودن اثر یک عامل نشان می‌دهد که تغییر در مقدار آن عامل با پاسخ فرایند همسو عمل می‌کنند. از بین عامل‌ها، عامل‌های B و G اثر (E_{xi}) منفی دارند. با افزایش دمای اکسایش (B) یا غلظت آمونیم کربنات (G),

در طرح پلاکت- برمن $N-1=K$ و N مضرری از ۴ است. اگر $K < (N-1)$ باشد، به تعداد $(N-1)-K$ عامل بی‌اثر انتخاب می‌شود. بنابراین، هر عامل ناگزیر نشان‌دهنده یک متغیر نیست، بلکه می‌تواند نشان‌دهنده متغیری مجازی باشد. همچنین، عامل‌هایی را که هیچ اثری بر فرایند ندارند، به‌عنوان متغیر مجازی می‌توان در نظر گرفت. ورود متغیرهای مجازی در آزمایش، تخمین واریانس اثر (خطای آزمایشی) را امکان‌پذیر می‌سازد. آثار متغیرهای مجازی را مانند آثار متغیرهای آزمایشی می‌توان محاسبه کرد. اگر هیچ اثر متقابل و هیچ خطایی در اندازه‌گیری پاسخ وجود نداشته باشد، در این صورت اثر متغیرهای مجازی باید صفر باشد. اگر این اثر برابر صفر نباشد، نشان‌دهنده خطای آزمایشگاهی و هر خطای دیگر در اندازه‌گیری پاسخ است. خطای استاندارد هر آزمایش از معادله ۲ قابل محاسبه است.

$$SE_{eff} = \sqrt{\frac{\Sigma(E_D)^2}{n}} \quad (2)$$

جدول ۴ ضریب اهمیت نسبی هر عامل در فرایند تخمین بازده مقدار M_o بازیافتی

مقدار t	E_{Xi}	ΣY	آزمایش
۰,۸۸۰۱	۰,۰۲۴۹	۰,۱۴۹	A
-۱,۳۶۴۵	-۰,۰۳۸۶	۰,۲۳۱	B
۰,۴۱۹۴	۰,۰۱۱۹	۰,۰۷۱	C
۰,۷۶۲۰	۰,۰۲۱۵	۰,۱۲۹	D
۲,۹۰۰۲	۰,۰۸۲۰	۰,۴۹۱	E
۲,۱۲۰۱	۰,۰۵۹۹	۰,۱۸۰	F
-۰,۵۷۷۱	-۰,۰۱۶۳	۰,۰۴۹	G
-۱,۳۶۴۵	-۰,۰۳۸۶	۰,۲۳۱	H
-۰,۳۰۱۲	-۰,۰۰۸۵	-۰,۰۵۱	I
-۱,۱۲۸۲	-۰,۰۳۱۹	-۰,۱۹۱	J
-۰,۸۸۰۱	-۰,۰۲۴۹	-۰,۱۴۹	K



شکل ۱ نمودار پاراتو اثر هر عامل بر بازده بازیافت M_o

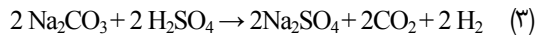
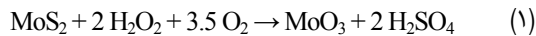
شکل ۲ نمودار نیم‌بهنجار^۳ برای اثر عامل‌ها بر بازده بازیافت M_o را نشان می‌دهد. مقیاس احتمال به‌کاربرده‌شده برای محور عمودی توسط دانیل برپایه معادله ۴ توصیف شده است. همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد متغیرها بر حسب اندازه اثرشان رسم شده‌اند. از دید نظری، اگر اثرهای عامل‌ها به‌دلیل توزیع بهنجار ناشی از خطای تصادفی باشند، در هنگام

بازده M_o کاهش پیدا می‌کند و بقیه عامل‌ها (A, C, D و F) اثر مثبت دارند و با افزایش مقدار عامل، افزایش بازده M_o به دست آمده است. نمودار پاراتو در شکل ۱ اهمیت اثرهای عامل‌های E (نوع ماده اسیدشویی)، F (غلظت سدیم کربنات)، B (دمای اکسایش)، A (دمای اسیدشویی)، D (زمان اکسایش)، G (غلظت آمونیم کربنات) و C (زمان اسیدشویی) را به‌ترتیب بر بازده بازیافت M_o نشان می‌دهد. با توجه به معادله ۲، SE_{eff} برابر با ۰,۰۲۸۳ است. بنابراین، مقدار t برای هر یک از اثرها محاسبه شد (جدول ۴). عامل‌هایی که مقدار t آن‌ها خارج از گستره $-۱,۱۹۰$ تا $+۱,۱۹۰$ قرار گیرد با احتمال بالای ۸۵٪ تاثیر قابل‌توجهی بر پاسخ دارند. بنابراین، از میان آن‌ها، عامل‌های E, F و B یعنی به‌ترتیب نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات و دمای اکسایش با احتمال بالای ۸۵٪ بر پاسخ اثر می‌گذارد و احتمال تاثیرگذاری عامل‌های دیگر کمتر از ۸۵٪ است.

روش دانیل^۱ پیشنهاد می‌کند که برآورد اثرها روی نمودار احتمال بهنجار^۲ رسم شود. اثرهایی که ناچیزند توزیع بهنجار با میانگین صفر دارند و در این نمودار تمایل دارند که در امتداد خط مستقیم قرار بگیرند. در صورتی که اثرهای معنی‌دار، میانگین غیرصفر خواهند داشت و در طول خط مستقیم قرار نمی‌گیرند [۳۱ و ۳۲]. برای رسم نمودار، اثرها را به‌ترتیب صعودی مرتب و K امین اثر مرتب‌شده را در مقابل نقطه احتمال تجمعی برپایه معادله ۴ می‌آوریم.

$$P_K = (K-0.5)/N \quad (4)$$

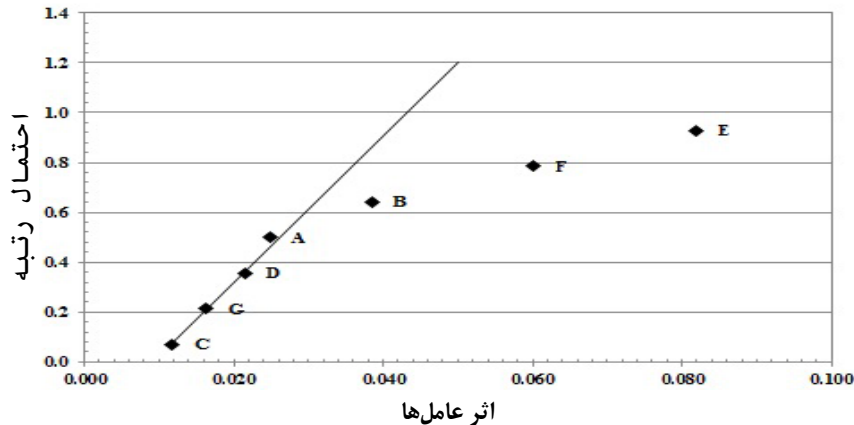
که در آن، N تعداد عامل‌ها، K رتبه اثر و P_K احتمال رتبه است.



در واقع برپایه واکنش‌ها، ابتدا در واکنش ۱ کاتالیست مستعمل اکسید می‌شود تا مولیبدن سولفید را به MoO_3 تبدیل کند. نقش اکسیدکننده H_2O_2 شکست کمپلکس MoS_2 و تبدیل به فلز و گوگرد برای بالاترین حالت اکسایش و اکسایش نفت و کرین آزاد به CO_2 و H_2O است. برپایه واکنش ۲ نقش Na_2CO_3 تشکیل محلول سدیم مولیبدات، خنثی‌سازی SO_3 تولیدشده در طول اسیدشویی و نیز تولید فراورده‌های جانبی Na_2SO_4 و CO_2 (واکنش ۳) است که از نظر زیست‌محیطی قابل قبول هستند.

ترسیم با این روش، باید در امتداد یک خط راست قرار گیرند. اثر چهار عامل C (زمان اسیدشویی)، G (غلظت آمونیم کربنات)، D (زمان اکسایش) و A (دمای اسیدشویی) بر یک خط راست قرار می‌گیرند که کوچک‌ترین تاثیر را روی بازیابی مولیبدن دارند. انحراف مقادیر بزرگ‌تر از این خط راست، نشان‌دهنده اهمیت عامل و اثر معنی‌دار آن است. برپایه شکل ۲، اثر عامل‌های E (نوع ماده اسیدشویی)، F (غلظت سدیم کربنات) و B (دمای اکسایش) خارج و دور از این خط راست قرار دارند. بنابراین، متغیرهای مهمی در فرایند بازیابی‌اند. انحراف‌های مشاهده‌شده در شکل ۲ تاییدکننده نتیجه‌های به‌دست آمده از مقدارهای t است.

واکنش‌های ۱ تا ۳ در روند بازیابی با محلول اسیدشویی سدیم کربنات اتفاق می‌افتد.



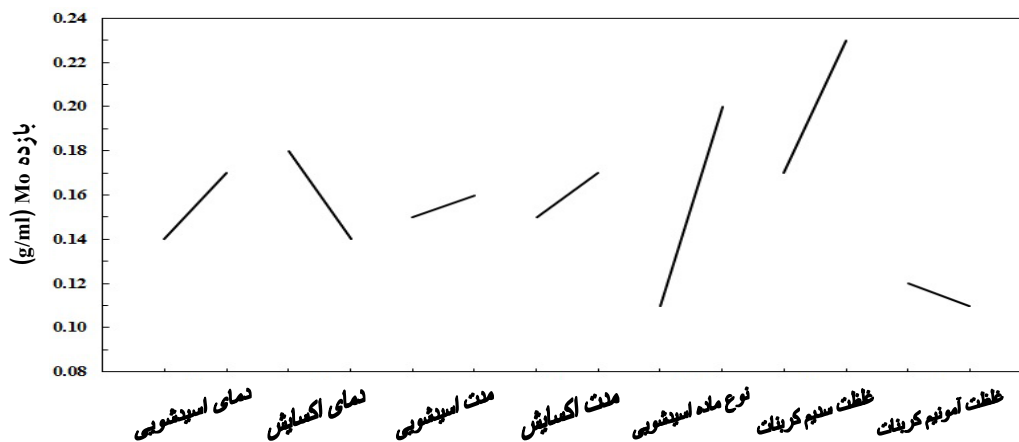
شکل ۲ نمودار نیم‌پهن‌جاری برای اثرهای عامل‌ها بر بازده بازیافت Mo

عامل‌های دیگر در بازیابی تاثیر چندانی ندارند. بر این پایه، ماده اسیدشویی آمونیم کربنات از فرایند حذف و عامل‌های زمانی به‌دلیل اثر ناچیز در کمینه مقدارشان، برای کاهش زمان فرایند بازیابی، در نظر گرفته شدند. به‌طور کلی، سرعت واکنش با افزایش غلظت عامل اسیدشویی یا دما افزایش

شکل ۳ اثر تغییرهای عامل‌ها بر مقدار بازیافت مولیبدن را نشان می‌دهد. بنابراین، برای افزایش بازده بازیافت Mo باید از سطح بالای (+) عامل‌های نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات، دمای اسیدشویی و نیز از سطح پایین (-) عامل دمای اکسایش در آزمایش استفاده کرد. تغییرهای

اسیدشویی یا دمای اسیدشویی مثبت است و سرعت واکنش و در نتیجه بازده بازیابی افزایش پیدا می‌کند. اما به دلیل اینکه عامل دمای اسیدشویی، عامل موثری در فرایند نیست، می‌توان دمای پایین 25°C را در نظر گرفت که از نظر انرژی و ناخالصی، فرایند ارزان‌تر شود.

می‌یابد، ولی این روند ممکن است موجب افزایش انحلال کانی‌های همراه و در نتیجه افزایش مصرف عامل اسیدشویی، انرژی و ناخالصی فرآورده شود. بنابراین، عملیات باید در یک حالت بهینه انجام شود تا تاثیرهای منفی هر یک از عواملها بر افزایش سرعت اسیدشویی تحت کنترل قرار گیرد. در این طراحی مشخص شد که اثر افزایش غلظت عامل



شکل ۳ اثر تغییرهای عامل‌ها بر مقدار بازیافت مولیبدن

کاتالیست‌های همگن مرحله مهمی است. این مرحله موجب می‌شود که اکسایش مولیبدن به بالاترین حالت کامل شود. در این واکنش آب اکسیژنه به آب و اکسیژن تفکیک و اکسیژن نقش اکسایشی خود را ایفاء می‌کند. به‌طور کلی نقش اکسیدان (اکسیژن و آب اکسیژنه) شکست کمپلکس MoS_2 و تبدیل فلز و گوگرد به بالاترین حالت اکسایش و نیز اکسایش نفت و کربن آزاد به آب و کربن دی‌اکسید است. بنابراین، عامل B سطح پایین یا دمای پایین آن انتخاب می‌شود تا از احتمال ورود ناخالصی‌ها با افزایش دما، باوجود خالص‌سازی پیش از مرحله اکسایش، جلوگیری شود.

پارک و همکارانش نیز برای استخراج انتخابی MoO_3 با خلوص بالا از کاتالیست ناهمگن مستعمل HDS به مخلوط Na_2CO_3 و H_2O_2 استفاده کردند و نشان دادند که

سومین عامل مهم، دما در مرحله اکسایش با هیدروژن پراکسید (B) است. بازیابی کاتالیست‌های همگن از باقی‌مانده نفتی به مراتب دشوارتر از کاتالیست‌های ناهمگن است. در کاتالیست‌های ناهمگن کلسیه‌شدن در دمای 500°C و به‌مدت ۱ تا ۲ ساعت، برای کک‌زدایی کافی است. اما در آزمایش‌هایی که انجام شد مشخص شد برای کاتالیست‌های همگن، دمای بالاتر از 500°C (حدود 700°C) و مدت بیش از ۲ ساعت برای کک‌زدایی لازم است. از طرف دیگر احتمال دارد دمای بالا موجب خارج‌شدن (تصعید) مولیبدن از کاتالیست یا واکنش مولیبدن با سایر آلاینده‌ها و تولید ترکیب‌های پایدار مولیبدن شود. بنابراین، برای جلوگیری از این پدیده، مرحله افزودن آب اکسیژنه به‌عنوان اکساینده نیز به مراحل بازیافت افزوده شد. مرحله اکسایش، در

مرحله انجام گرفت. عامل‌های موثر از بین هفت عامل کمی و کیفی شامل دمای اسیدشویی، دمای اکسایش، زمان اسیدشویی، زمان اکسایش، نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات و غلظت آمونیم کربنات به روش طراحی آزمایش پلاکت- بورمن و تحلیل پاراتو و نیم‌بهنجار مشخص شد. به ترتیب اهمیت برپایه مقدار t شامل نوع ماده اسیدشویی، $۲/۹۰$ ، غلظت سدیم کربنات $۲/۱۲$ ، دمای اکسایش $۱/۳۶$ ، زمان اکسایش $۰/۷۶$ ، دمای اسیدشویی $۰/۸۸$ ، زمان اسیدشویی $۰/۴۱$ ، غلظت آمونیم کربنات $۰/۵۷$ بر بازده بازیافت Mo تاثیر دارند. نتیجه‌ها نشان داد عامل‌های نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات و دمای اکسایش به ترتیب با احتمال بالای ۸۵% بر بازیابی اثر می‌گذارند و احتمال تاثیرگذاری عامل‌های دیگر ناچیز است. انحراف‌های مشاهده شده در نمودار نیم‌بهنجار نیز تاییدکننده نتیجه‌های به‌دست‌آمده از مقدارهای t در نمودار پاراتوست و تمام اثرهایی که در امتداد خط قرار دارند، ناچیزند. در مرحله اکسایش با هیدروژن پر اکسید، دما $۲۵\text{ }^{\circ}\text{C}$ و زمان ۶۰ دقیقه و در مرحله اسیدشویی، سدیم کربنات با غلظت $۹۰\text{ wt.}\%$ و دما $۲۵\text{ }^{\circ}\text{C}$ و زمان ۶۰ دقیقه، می‌توان شرایط بهینه را فراهم کرد.

سپاسگزاری

پشتیبانی مالی این پژوهش توسط مدیریت پژوهش و توسعه شرکت ملی نفت ایران انجام شد. از همکاری کلیه عزیزان، صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

بازیابی مولیبدن تا حد زیادی به غلظت Na_2CO_3 و H_2O_2 در محیط واکنش بستگی دارد که اسیدینگی (pH) مایع شستشو و انتقال ناخالصی‌هایی مانند Al، Ni، P/Si و V را واپایش می‌کند. تحت شرایط بهینه ۸۵ گرم در لیتر Na_2CO_3 و ۱۰ درصد حجمی H_2O_2 ، واکنش در ۱ ساعت انجام شد [۳۳ و ۳۴].

براین‌پایه، شرایط مینا برای بهینه‌سازی با توجه به طراحی انجام‌شده در جدول ۵ بیان شده است. داده‌های جدول ۵ نشان می‌دهد با انتخاب سدیم کربنات با غلظت ۹۰ g/l به‌عنوان ماده اسیدشویی در دمای $۲۵\text{ }^{\circ}\text{C}$ و مدت اسیدشویی ۶۰ دقیقه و نیز مرحله اکسایش با دمای $۲۵\text{ }^{\circ}\text{C}$ و مدت ۶۰ دقیقه، بهترین شرایط فرایند بازیابی مولیبدن به‌دست می‌آید.

جدول ۵ شرایط مینا برای بهینه‌سازی عامل‌ها

شماره	عامل	واحد	سطح
۱	دمای اسیدشویی	$^{\circ}\text{C}$	۲۵
۲	دمای اکسایش	$^{\circ}\text{C}$	۲۵
۳	زمان اسیدشویی	min	۶۰
۴	زمان اکسایش	min	۶۰
۵	نوع ماده اسیدشویی	-	سدیم کربنات
۶	غلظت سدیم کربنات	wt. %	۹۰

نتیجه‌گیری

بازیابی مولیبدن از نانوکاتالیست همگن مستعمل در فرایند هیدروکانورژن از خوراک سنگین هیدروکربنی در پنج

مراجع

- [1] Yi, M.; Zhang C.; RSC Adv. 8, 9564-9573, 2018.
 [2] Jin, H.; Guo, C.; Liu, X.; Liu, J.; Vasileff, A.; Jiao, Y.; Zheng, Y.; Qiao, S.-Z.; Chem. Rev. 118, 6337-6408, 2018.
 [3] Paoletta, A.; Laul, D.; Timoshevskii, V.; Zen, W.; Marras, S.; Bertoni, G.; Wahba, A.S.; Girard, G.; Gagnon, C.; Rodrigue, L.; Commarieu, B.; Guerfi, A.; Gauvin, R.; Trudeau, M.L.; Vijh, A.; Armand, M.;

- Zaghib, K.; J. Phys. Chem. C. 122, 1014-1023, 2018.
- [4] Ganatra, R.; Zhang, Q.; ACS Nano 8, 4961-4967, 2014.
- [5] Afanasiev, P.; C.R. Chimie 11, 159-182, 2008.
- [6] Dubois, M.R.; Chem. Rev. 89, 1-9, 1989.
- [7] Zhou, W.; Zhou, X.; Najmaei, S.; Liu, Z.; Shi, Y.; Kong, J.; Lou, J.; Ajayan, P.M.; Yakobson, B.I.; Idrobo, J.-C.; Nano Lett. 13, 2615-2622, 2013.
- [8] Chianelli, R.R.; Berhault, G.; Torres, B.; Catal. Today 147, 275-286, 2009.
- [9] Angeles, M.J.; Leyva, C.; Ancheyta, J.; Ramirez, S.; Catal. Today 220-222, 274-294, 2014.
- [10] Sahu, R.; Song, B.J.; Im, J.S.; Jeon, Y.P.; Lee, C.W.; J. Ind. Eng. Chem. 27, 12-24, 2015.
- [11] Stormont, D.H.; Oil Gas J. 66, 104-109, 1968.
- [12] Bellussi, G.; Rispoli, G.; Landoni, A.; Millini, R.; Molinari, D.; Montanari, E.; Moscotti, D.; Pollesel, P.; Catal. J. 308, 189-200, 2013.
- [13] Liu, Y.; Gao, L.; Wen, L.; Zong, B.; Recent Patents Chem. Eng. 2, 22-36, 2009.
- [14] Ramirez-Corredores, M.M.; "The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities", 1st Edition, Academic Press, Massachusetts, 2017.
- [15] Prajapati, R.; Kohli, K.; Maity, S.K.; Energy Fuels 31, 3905-3912, 2017.
- [16] Khadzhiev, S.N.; Kadiev, K.M.; Mezhdiov, V.K.; Zarkesh, J.; Hashemi, R.; Masoudian Targhi, S.K.; US Patent 7585406 B2, 2009.
- [17] Kim, B.S.; Jha, M.K.; Jeong, J.; Lee, J.C.; Int. J. Miner. Process 88, 7-12, 2008.
- [18] Aydin, I.; Aydin, F.; Hamamci, C.; Fuel 95, 481-485, 2012.
- [19] Rezkil, A.S., Sumardi, S., Astuti, W.; Bendiyasa, I.M.; Petrus, H.T.B.M.; International Conference on Science, Infrastructure Technology and Regional Development 23-25 October, South Lampung, Indonesia, 2020 in: IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci. 830, 1-10, 2021.
- [20] Asghari, I.; Mousavi, S.M.; Amiri, F.; Tavassoli, S.; J. Ind. Eng. Chem. 19, 1069-1081, 2013.
- [21] Sosnin, G.A.; Yazykov, N.A.; Yeletsky, P.M.; Zaikina, O.O.; Yakovlev, V.A.; Fuel Process. Technol. 208, 106520-9, 2020.
- [22] Utama, D.K.; Prasetya, A.; Petrus, H.T.B.M.; International Conference on Science, Infrastructure Technology and Regional Development 23-25 October, South Lampung, Indonesia, 2020 in: IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci. 882, 1-6, 2021.
- [23] Barik, S.P.; Park, K.H.; Parhi, P.K.; Kim, D.J.; Nam, C.W.; Separ. Sci. Technol. 49, 647-655, 2014.
- [24] Bharadwaj, A.; Ting, Y.P.; Bioresour. Technol. 130, 673-680, 2013.
- [25] Habashi, F.; "Handbook of extractive metallurgy", Wiley VCH Company, USA, 1997.
- [26] Montgomery, D.C.; "Design and Analysis of Experiments", John Wiley and Sons, New York, 1991.
- [27] Barrentine, L.B.; "An Introduction to Design of Experiments: A Simplified Approach", ASQ Quality Press, USA, 367-376, 1999.
- [28] Marafi, M.; Stanislaus A., Resour. Conserv. Recy. 53, 1-26, 2008.
- [29] Akcil, A.; Veglio, F.; Ferella, F.; Okudan, M.D.; Tuncuk, A.; Waste Mmanage. 45, 420-433, 2015.
- [30] Rene, E.R.; Sahinkaya, E.; Lewis A.; Lens, P.N.L.; "Sustainable Heavy Metal Remediation", 1st Edition, Springer, Switzerland, 2017.
- [31] Daniel, C.; Technometrics 1, 311-341, 1959.
- [32] Mee, R.J.; Quat. Technol., 47, 107-109, 2015.
- [33] Park, K.H. Mohapatra, D.; Reddy, B.R.; Nam, C.W.; Int. J. Miner. Process 80, 261-5, 2006.
- [34] Park, K.H.; Mohapatra, D.; Reddy, B.R.; J. Hazard. Mater. B 138, 311-6, 2006.

Parameters screening for molybdenum recovery from spent catalyst of MoS₂ nanoparticles in the heavy oil upgrading process

M. Safaei¹, S.K. Masoudian Targhi², Z. Khodadadi³

1. Assistant Prof. of Material Engineering, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
2. Researcher of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Chemistry, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran, Iran.

Abstract: The necessitating for oil refining productivity has increased due to environmental constraints. Molybdenum sulfide as main catalyst plays a key role in the process of upgrading heavy oil. Therefore, recovery of this metal is very important due to the reduction of molybdenum ore resources and also the high consumption of these types of catalysts. In this study, molybdenum is recovered from a spent homogeneous nanocatalyst in the hydrocarbon process from heavy hydrocarbon feed. Platelet-Borman design method was used to determine the effective parameters in molybdenum recovery. Seven quantitative and qualitative parameters including leaching and oxidation temperatures, leaching and oxidation times, type of leaching material, sodium carbonate, and ammonium carbonate concentrations were selected. To estimate the relative importance of each parameter, two methods of Pareto charts and half-normal plots were used. Pareto charts showed that the type of leaching material, sodium carbonate concentration, and oxidation temperature affect the efficiency. The deviations in the half-normal chart also confirm the results in the Pareto chart. Accordingly, in the oxidation step with hydrogen peroxide, 25 °C and time of 60 min and in the leaching step, sodium carbonate as a leaching material with a concentration of 90 wt.%, 25 °C, and time of 60 min can be selected for optimal conditions.

Keywords: Nano-molybdenum sulfide, Recovery, Homogeneous catalyst, Experimental design, Half-normal